

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-92280

(43) 公開日 平成9年(1997)4月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	B
4/60			4/60	
4/62			4/62	Z
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-241378

(22) 出願日 平成7年(1995)9月20日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 新井 寿一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 伊藤 豊

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 今関 周治

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦

最終頁に続く

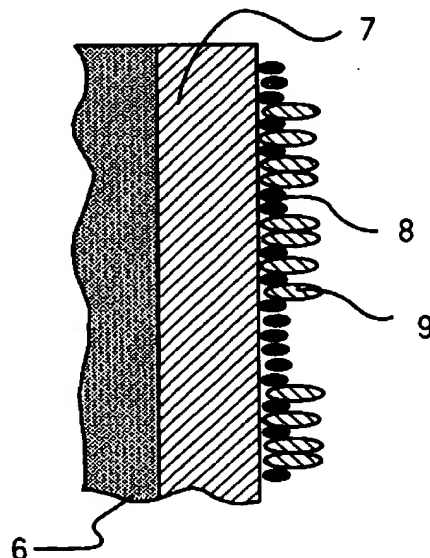
(54) 【発明の名称】 リチウム2次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液の電極反応を抑制し、サイクル及び貯蔵寿命の向上するリチウム2次電池を提供する。

【解決手段】 電極保護膜としての、フッ素化カルボン酸誘導体と1から3級アミンから合成されるアニオン系界面活性剤から成る分子吸着膜7である第一保護膜を、あるいは、該第一保護膜と、非水電解液中の支持塩8および/または該支持塩8の乖離アニオン9を第一保護膜表面に吸着させて成る第二保護膜とから構成される2層構造保護膜を、少なくとも非水電解液に接触する側の電極6(少なくとも負極もしくは正極)の表面に被覆してなるリチウム2次電池。

図 1



BEST AVAILABLE COPY

1

## 【特許請求の範囲】

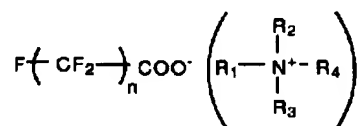
【請求項1】リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材から成る負極と、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極と、非水電解液とを含み構成されるリチウム2次電池において、前記非水電解液に接触する側の少なくとも一方の前記負極または正極の表面が、フッ素化アニオン系界面活性剤から形成された電極保護膜で被覆されていることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項2】請求項1において、前記電極保護膜は、前記非水電解液に接触する側の当該電極保護膜の表面に、フッ素を含む化合物の塩である、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ の中から選ばれた1つまたは2つから成る支持塩および/または該支持塩の乖離アニオンを吸着した2層構造の保護膜であることを特徴とするリチウム2次電池。

【請求項3】請求項1において、前記フッ素化アニオン系界面活性剤は、次の構造式で表される化合物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【化1】

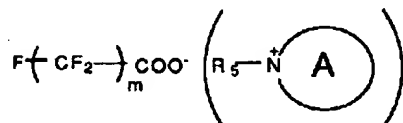
化1



(式中、nは3から12の整数であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素、または、炭素数が1から3のアルキル基を表わし、これらは互いに同じでも異なっても可とする。また、 $\text{R}_4$ は炭素数が5から29までのアルキル、アルキン、または、炭素数36以下の芳香族誘導体を表わす。)または、

【化2】

化2

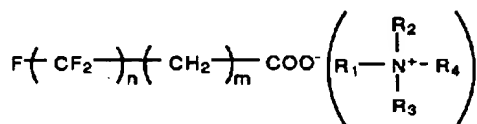


(式中、mは3から12の整数であり、 $\text{R}_5$ は水素またはメチル基、Aは芳香環を表わす。)

【請求項4】請求項1において、前記フッ素化アニオン系界面活性剤は、次の構造式で表される化合物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【化3】

化3



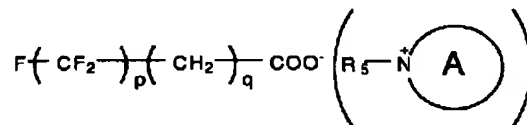
2

(式中、nは3から12の整数であり、mは1から29の整数であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素、または、炭素数が1から3のアルキル基を表わし、これらは互いに同じでも異なっても可とする。また、 $\text{R}_4$ は炭素数が5から29までのアルキル、アルキン、または、炭素数36以下の芳香族誘導体を表わす。)

または、

【化4】

化4

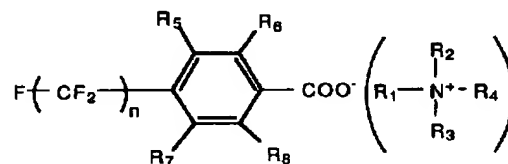


(式中、pは3から12の整数であり、qは1から29の整数であり、 $\text{R}_5$ は水素またはメチル基、Aは芳香環を表わす。)

【請求項5】請求項1において、前記フッ素化アニオン系界面活性剤は、次の構造式で表される化合物であることを特徴とするリチウム2次電池。

【化5】

化5

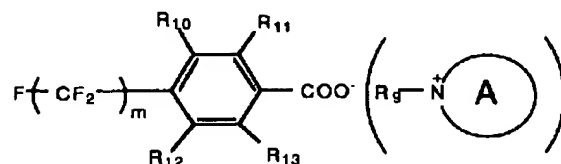


(式中、nは3から12の整数であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は水素、または、炭素数が1から3のアルキル基を表わし、これらは互いに同じであっても異なっても可とする。また、 $\text{R}_4$ は炭素数が5から29までのアルキル、アルキン、または炭素数36以下の芳香族誘導体、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ はメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピオキシ、ニトロ、フェノキシ、フェニル、アミノ、フロロ、クロロ、ブロモ、ヨード、トリハロメチル、ペンタハロエチルのいずれかを表わし、これらは互いに同じであっても異なっても可とする。)

または、

40 【化6】

化6



(式中、mは3から12の整数であり、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ はメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピオキシ、ニトロ、フェノキシ、フェニル、アミノ、フロロ、クロロ、ブロモ、ヨード、トリハ

## 3

ロメチル、ペンタハロエチルのいずれかを表わし、これらは互いに同じであっても異なっても可とする。また、R<sub>g</sub>は水素またはメチル基、Aは芳香環を表わす。)

【請求項 6】請求項 1 または請求項 2 において、前記非水電解液は、第一の非水溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートの中から選ばれた 1 つの溶媒と第二の非水溶媒としてジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの中から選ばれた 1 つの溶媒とを混合比

1 : 1 で混合した混合溶媒、または、前記第一及び第二非水溶媒の中から選ばれた 1 つの単一溶媒で溶解した、リチウム塩溶液であることを特徴とするリチウム 2 次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム 2 次電池に係り、特にこの電池の充放電効率の向上、並びにサイクル特性及び貯蔵安定性を向上するための電極保護膜とその材料に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム 2 次電池は重量及び容量当りのエネルギー密度が最も高く、また、高電圧であるため移動通信体やラップトップコンピュータ等の携帯用製品の繰り返し使用可能な電源として、あるいは、電力の効率的な利用のための夜間電力貯蔵装置として盛んに研究・開発されている。そして、リチウム 2 次電池の高エネルギー密度を実現する正極活物質として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiFeO<sub>2</sub>等のリチウムの複合酸化物が挙げられる。負極にはリチウム金属、リチウム合金やリチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料が用いられている。リチウム金属やリチウム合金を負極に用いた場合には、リチウムイオンの電析による電極表面のデンドライドの生成や電極の膨縮による劣化などが発生する問題がある。炭素材料ではリチウムイオンが炭素材の層間にインターカレート、デカレートすることにより充放電を行うので、金属や合金における問題は解決する。

【0003】しかし、充電電位を 4 V 以上に設定して充放電サイクルを繰り返したり、充電状態で長期間貯蔵すると特性が劣化する。これは、特開平 4-332479 号公報、特開平 4-249870 号公報、特開平 4-337258 号公報、特開平 4-337247 号公報など多くの公報に示されるように高電圧による電解液、特に、溶媒の分解劣化に起因すると考えられている。つまり、層間挿脱入型の電極であっても表面での電気化学的な反応は避けられない状況にある。従って、4 V 級の高容量リチウム 2 次電池の性能を向上し、かつ、サイクル特性や保存信頼性を向上するには、非水電解液の電極反応を制御する技術が不可欠となっている。

【0004】また、電極での反応制御の 1 つの方法とし

## 4

て、特開平 4-28172 号公報や特開平 4-22072 号公報に電極を高分子膜等で保護する技術が公開されている。特開平 4-28172 号公報では、負極の保護膜としてアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、塩あるいは、リン、砒素、アンチモン、ビスマスの化合物から成る第 1 保護膜と、エチレンとプロピレンとの共重合体もしくはエチレンとプロピレンと非共役ジエンの共重合体から成る第 2 の保護膜を設けた構成とすることが示されている。これらの膜の厚みはそれぞれ第 1 保護膜が、10 nm、第 2 保護膜が 50 nm 程度とされている。

【0005】また 特開平 4-22072 号公報では負極の保護膜として、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiPF<sub>6</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、KPF<sub>6</sub>、KAsF<sub>6</sub>、KClO<sub>4</sub>、KBF<sub>4</sub>から選ばれるアルカリ金属塩とポリエチレンオキシaid、ポリプロピレンオキシaid、ポリフォスアゼン、または、これらの誘導体とから成る高分子膜を用いることが示されている。さらに、特開平 2-12776 号公報には、正極にポリグリコールのノニオン型界面活性剤を添加することにより充放電効率が向上し、サイクル寿命が伸びることが示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、電極に高分子の厚い膜を形成するとリチウムイオンの透過の際の抵抗が大きくなることが懸念される。また、従来技術では負極、または、正極の一方にのみ保護膜を設けているが、リチウム 2 次電池は高電圧作動であるうえ、電極の構成材料であるリチウム化合物の化学的活性が高いので電極反応は正極・負極共に起こり得る。従って、保護膜は両電極に設ける方が効果的である。このようなことから、電極保護膜として分子オーダーの薄膜及びその構造を発明する必要があると考えた。従って、本発明の目的は、非水電解液の電極反応を抑制しサイクル及び貯蔵寿命の向上するリチウム 2 次電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材から成る負極と、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極と、非水電解液とを含み構成されるリチウム 2 次電池において、前記非水電解液に接触する側の少なくとも一方の前記負極または正極の表面が、フッ素化アニオン系界面活性剤から形成された電極保護膜で被覆されていることにより達成される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明による実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図 1 は、本発明による一実施例のリチウム 2 次電池の部分構造を示す断面図である。上記課題を解決する手段として、図 2 にて後述するような正極・負極どちらにも適用できる分子オーダーの電極保護膜を発明した。即ち、電極 6 の少なく

## 5

とも非水電解液に接触する側の表面に、フッ素化アニオン系界面活性剤の分子吸着膜7を電極保護膜として形成する。さらに、分子吸着膜7を第一保護膜として形成し、電解液にフッ素を含むリチウム塩8を支持塩に用いることによりフッ素基-フッ素基間の凝集力がフッ素基-炭化水素基間のそれよりも高いことを利用して、これらのリチウム塩8もしくはこれらのリチウム塩の乖離アニオン9もしくはリチウム塩8及び乖離アニオン9の両方を第一保護膜の表面に電解液注入後に自然吸着させて第二保護膜を形成する。

【0009】このような膜構造とすることにより、膜厚は高分子膜などより薄くでき、かつ膜厚を界面活性剤分子の分子長を変えることで調節することもでき、溶媒分子が電極反応を起こさない膜厚を確保することができ、また、第二保護膜を配した2層構造の保護膜の場合は、リチウムの電極-非水電解液間の移動の際のポテンシャルが低くなり、これよりさらに電極反応が低減できる。

【0010】正極・負極の構成材料である炭素材、リチウム金属、リチウム合金、及び、リチウム複合酸化物に良好な吸着膜を形成でき、さらに、この膜の表面に支持塩のフッ素化化合物が良好に吸着できるアニオン系界面活性剤を鋭意検討した結果、フッ素化カルボン酸誘導体と1から3級アミン化合物との塩から成るアニオン系界面活性剤が好適であることを見出した。すなわち、炭素数3から12のパーフロロアルキルのカルボン酸、ないしは、炭素数3から12のパーフロロアルキルを末端に有する炭素数1から29の飽和及び不飽和の脂肪酸、または、パーフロロアルキルをパラ位に有する安息香酸及びメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピオキシ、ニトロ、フェノキシ、フェニレン、アミノ、フロロ、クロロ、ブロモ、ヨード、トリハロメチル、ペンタハロエチルを芳香環に導入した誘導体と、1から3級アミンとから成るカルボニルアンモニウム塩である。

【0011】この塩を形成するアミンの種類としては直鎖または炭素数2以下のアルキル基側鎖を有する飽和または不飽和の炭素数5から29までの脂肪酸1級アミン、あるいは、これらアミン基をメチルまたはエチルまたはプロピル化した2級ないしは3級アミン、または、アニリン及びアニリンのメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ、プロピオキシ、ニトロ、フェノキシ、フェニレン、アミノ、フロロ、クロロ、ブロモ、ヨード、トリハロメチル、ペンタハロエチルを芳香環に導入した誘導体とそのアミノ基をメチルまたはエチルまたはプロピル化した2級ないしは3級アミン、または、アミノナフタリン、アミノアントラセン、アミノフロレン等の縮環型芳香族及びその誘導体、または、これらのアミノ基をメチルまたはエチルまたはプロピル化した2級ないしは3級アミン、または、ピリジン、キノリン、

## 6

イソキノリン、アクリジン、インドール、イソインドール、カルバゾール、フェナントリジンが挙げられる。フッ素化アニオン系界面活性剤はこれらフッ素化カルボン酸とアミンとを適当なフッ素系溶媒中で反応させ、溶媒を除去することによって得られる。

【0012】電極保護膜は、これら合成したアニオン系界面活性剤をフッ素系溶媒、例えばスリーエム社製フロリナートFC72等に溶解し、この溶液に電極ないし電極構成材料を浸漬することによって分子オーダーの分子吸着膜として形成される。

【0013】この保護膜の最表面にはフッ素が並んでおり、電池形成後、非水電解液と接することにより、フッ素基-フッ素基間の凝集エネルギーの方がフッ素基-炭化水素基間のそれよりも強いので電解液中のフッ素を含む支持塩またはその乖離アニオンを優先的に吸着させて2層構造の保護膜を電池作製時に完成させることができる。更に、本発明によるフッ素化アルキル誘導体のカルボン酸アンモニウム塩は、電極材に対する吸着力が電解液中の他の構成材料よりも高いので、電解液中に所定量、1から10重量パーセント、添加し電池形成後に電極に自発的に吸着させて保護膜を形成することもできる。

【0014】以上を纏めれば次の通りである。本発明は、リチウム金属またはリチウムを吸蔵放出可能な炭素材から成る負極と、リチウムの遷移金属複合酸化物から成る正極と、非水電解液とを含み構成されるリチウム2次電池において、当該非水電解液に接触する側の少なくとも一方の負極または正極の表面を、フッ素化アニオン系界面活性剤から形成された第一保護膜で被覆するものである。そして、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等のフッ素を含む化合物の中から選ばれた1つまたは2つを非水電解液の支持塩とし、フッ素化アニオン系界面活性剤から成る第一保護膜に、上記の塩もしくはこれらの塩から乖離したアニオンもしくは両者を吸着させることにより形成される第二保護膜とから成る分子オーダーの2層保護膜を電極表面に形成するものである。

【0015】換言すれば、アニオン系界面活性剤の吸着膜から成る第一保護膜を電極表面に設けたリチウム2次電池、または、第一保護膜と、該保護膜にリチウム塩および/またはリチウム塩から乖離したアニオンが吸着して成る第二保護膜との2層構造の保護膜を電極表面に設けたリチウム2次電池によれば、電極界面での非水電解液の分解反応が分子オーダーの保護膜で防止されるので、サイクル寿命、貯蔵安定性が向上する。さらに、第二保護膜によって、リチウムイオンの充放電時の移動を容易にして充放電効率が改善される。

【0016】このような効果を生む作用について詳説すれば、次のように言える。まず、リチウムの核磁気共鳴スペクトルは、図2に示すように、支持塩 $\text{LiPF}_6$ 固体の核磁気共鳴スペクトル1、非水電解液中のリチウムイオ

ンの溶媒和状態における非水電解液中の支持塩のリチウムの核磁気共鳴スペクトル2、非水電解液の非乖離塩の溶媒和状態における非水電解液中のリチウムイオンの核磁気共鳴スペクトル3、炭素材中のインターカレート状態におけるリチウムイオンの核磁気共鳴スペクトル4、炭素材表面に電析したリチウム金属の核磁気共鳴スペクトル5の順に低磁場にシフトしており、これはリチウムの周囲の電子密度がこの順に低くなっていることを示している。

【0017】つまり、非水電解液中ではリチウムはイオンに乖離して溶媒和している状態よりも、カウンターアニオンを伴っている状態の方が結合が弱く、リチウムが非水電解液から電極に移動する際のポテンシャルは後者の方が低いと考えられる。従って、本発明による2層構造の電極保護膜における第二保護膜である非水電解液側の吸着した乖離アニオンもしくは非乖離の塩は、乖離してイオン状態で溶媒和しているリチウムを溶媒から電極へと引き離す際のポテンシャルを緩和する作用を持つため充放電効率が向上し、さらに、各充放電時の変化のポテンシャルが緩和され、かつ、リチウムイオンを溶媒和して電荷の変化した溶媒分子が還元反応を受けにくくなるのでサイクル寿命も向上するものとする。

【0018】

【実施例】

実施例1

図3に本実施例で作製した扁平型リチウム2次電池の断面を示す。この実施例の電池は、ニッケルめっきを施したステンレス網から成る負極缶10に、電極保護膜16が形成された負極ペレット11をスポット溶接し、電極保護膜16の上に非水電解液を含浸したポリプロピレン製のマイクロポーラスフィルムから成るセパレーター12を重ね、表面にアスファルトを塗布したポリプロピレン製のガasket13を嵌め込んだ後、セパレーター12の上部に電極保護膜16が形成された正極ペレット14の当該電極保護膜16を向けて置き、正極ペレット14の上にニッケルめっきを施したステンレス網から成る正極缶15を被せ、周端を加締めて作製した。

【0019】尚、電極保護膜材料であるフッ素化アニオン系界面活性剤は、スリーエム社製のフッ素溶媒FC72、100ccにパーフロオクタン酸415mg(1ミリモル)を溶解し、この溶液にステアリルアミンを2

85mg(1ミリモル)加え、良く攪拌・反応させた後、溶媒を真空吸引下で40℃にて蒸発除去して得た。この電極保護膜材料の赤外吸収スペクトルを図4に示す。カルボン酸アンモニウム塩の形成により、パーフロオクタン酸のカルボニル吸収は、低波数側にシフトしている。

【0020】また、市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトを、組成比Li/Coが1となるように混合し、空気中で900℃にて7時間焼成して、リチウム・コバルト酸化物LiCoO<sub>2</sub>を得た。このリチウム複合酸化物を正極活物質として85重量%、導電剤として黒鉛を10重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%を混合した後、加圧成形して正極ペレット14を作製した。また、炭素材料として薄片高結晶黒鉛(日立化成製)を90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%を混合し、加圧・加熱成形して負極ペレット11を作製した。

【0021】これら正極及び負極ペレットを、先に合成したフッ素化アニオン系界面活性剤の0.05モル/リッターのFC72溶液に2時間浸漬し、電極保護膜16を形成した。またエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネートの1：1混合溶媒に、六フッ化リチウムを1モル/リッター溶解し非水電解液とした。本実施例電池の直径は、9.6mm、高さは2.9mmで、容量は130mAhであった。

【0022】実施例2

第一保護膜材料であるフッ素化アニオン系界面活性剤をパーフロオクタン酸とパラフェノキシアニリンとから合成したパーフロオクタン酸フェノキシアニリニウム塩とし、実施例1と同様に電池を作製した。

【0023】実施例3

第一保護膜材料であるフッ素化アニオン系界面活性剤をパーフロオクタン酸とピリジンとから合成したパーフロオクタン酸ピリジニリニウム塩とし、実施例1と同様に電池を作製した。

【0024】比較例1

電極保護膜を設けない比較例電池を実施例と同様に作製した。これらの例における電極保護膜材料、支持塩及び溶媒の種類を表1に纏める。

【0025】

【表1】

表 1

試料	第 1 保護膜材料	支持塩	溶媒
実施例 1	パーフロオクタン酸ステアリルアンモニウム塩	LiPF <sub>6</sub>	EC:EMC(1:1)
実施例 2	パーフロオクタン酸フェノキシフェニルアンモニウム塩	LiPF <sub>6</sub>	EC:EMC(1:1)
実施例 3	パーフロオクタン酸ピリジニウム塩	LiPF <sub>6</sub>	EC:EMC(1:1)
比較例 1	なし	LiPF <sub>6</sub>	EC:EMC(1:1)

【0026】これらで作製した電池に関して、定電流充電 300mA にて 4.0V まで充電した後、以下の評価を実施した。充放電サイクル試験として、0.5C の定電流充放電を 100 サイクル行い、試験後の容量保持率を評価した。これらの結果を表 2 に示す。

【0027】

【表 2】

表 2

試料	100 サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	80
実施例 2	85
実施例 3	80
比較例 1	70

【0028】表 2 から明らかなように、本発明による電極保護膜を有する実施例電池にはサイクル寿命及び貯蔵安定性の明白な向上が認められた。

【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、フッ素化カルボン酸誘導体と 1 から 3 級アミン誘導体から合成されるアニオン系界面活性剤を第 1 保護膜とし、非水電解液中のフッ素化物支持塩またはこの乖離アニオンの吸着により形成される第二保護膜との 2 層構造の分子オー

ダーの電極保護膜を設けることにより、非水電解液の電極反応を抑制することができた。

【0030】この結果、リチウムイオンの非水電解液と電極間の移動時のポテンシャルを低減することができ、リチウム 2 次電池のサイクル寿命、貯蔵安定性、及び充放電特性が向上する効果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明による一実施例のリチウム 2 次電池の部分構造を示す断面図である。

【図 2】本発明の作用を説明するための核磁気共鳴スペクトルを示す図である。

【図 3】本発明による一実施例のリチウム 2 次電池を示す縦断面図である。

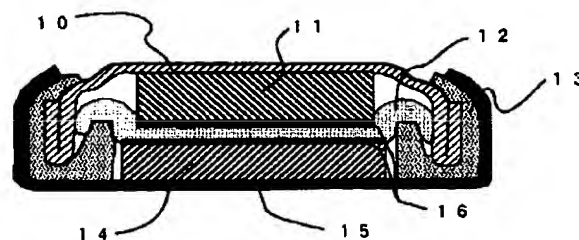
【図 4】本発明による一実施例の電極保護材料の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

1…支持塩 LiPF<sub>6</sub> 固体の核磁気共鳴スペクトル、2…非水電解液中の支持塩のリチウムの核磁気共鳴スペクトル、3…非水電解液中のリチウムイオンの核磁気共鳴スペクトル、4…炭素材中のインターカレート状態におけるリチウムイオンの核磁気共鳴スペクトル、5…炭素材表面に電析したリチウム金属の核磁気共鳴スペクトル、6…電極、7…分子吸着膜、8…支持塩、9…乖離アニオン、10…負極缶、11…負極ペレット、12…セパレーター、13…ガasket、14…正極ペレット、15…正極缶、16…電極保護膜。

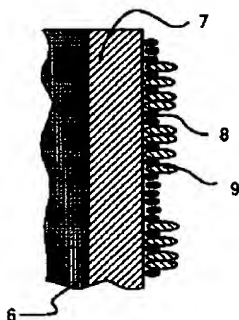
【図 3】

図 3



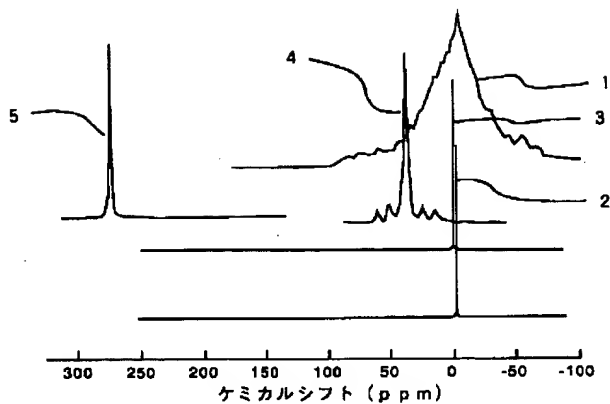
【図 1】

図 1



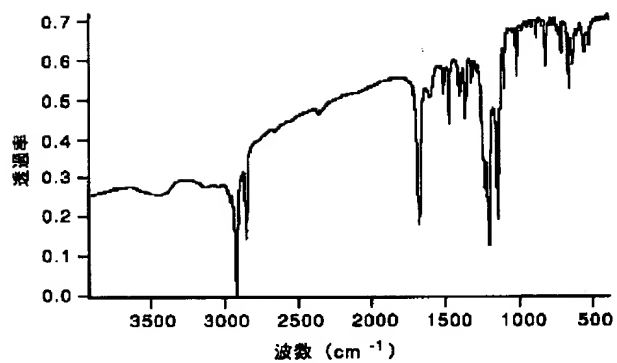
【図 2】

図 2



【図 4】

図 4



フロントページの続き

(72)発明者 西村 勝憲  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堀場 達雄  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

BEST AVAILABLE COPY